

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

11 N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.230.406

21 N° d'enregistrement national
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

74.18030

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

22 Date de dépôt 24 mai 1974, à 13 h 39 mn.
41 Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 51 du 20-12-1974.

51 Classification internationale (Int. Cl.) B 01 j 1/22; C 08 h 5/00.

71 Déposant : Société dite : MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY,
résidant aux États-Unis d'Amérique.

73 Titulaire : *Idem* (71)

74 Mandataire : Cabinet Guerbilsky, S.A. Fedit-Loriot, 38, avenue Hoche, 75008 Paris.

54 Mousse absorbante et procédé de sa préparation.

72 Invention de :

33 32 31 Priorité conventionnelle : *Demandes de brevets déposées en Grande-Bretagne le 25 mai 1973,
n. 25.181/1973 et n. 25.182/1973 au nom de la demanderesse.*

1
L'invention concerne une matière sorbante et en particulier une matière sorbante une grande diversité de gaz et de vapeurs utiles pour réaliser la sorption de diverses molécules, en particulier de molécules polaires et un procédé de leur préparation.

2 Le charbon activé est une matière adsorbante couramment utilisée. On peut lui conférer une surface d'adsorption très importante permettant l'adsorption par phénomène physique de quantités relativement importantes de gaz et de vapeurs. L'adsorption physique implique une union relativement faible et on peut donc régénérer le charbon en le chauffant pour 10 éliminer les molécules adsorbées. Le charbon actif n'est pas un très bon adsorbant des molécules polaires et il est donc nécessaire pour adsorber les molécules polaires d'un environnement tel qu'un courant gazeux d'utiliser des quantités importantes de charbon activé pour assurer une adsorption complète des molécules polaires.

15 L'invention concerne une matière sorbante permettant de réaliser la sorption de quantités relativement importantes de molécules polaires de façon très énergique.

20 Selon un de ses aspects, l'invention concerne une mousse noire, sorbante, thermodynamique que l'on a préparée par pyrolyse d'une composition liquide renfermant au moins un composé aromatique azoté de formule générale :



25 où Ar représente un noyau aromatique sur lequel les substituants X et Y sont fixés directement et qui porte éventuellement des substituants additionnels, X représentant un substituant ayant une constante sigma de Hammett négative est fixé au noyau aromatique par un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre et Y représente un substituant ayant une constante sigma de Hammett positive et est fixé au noyau aromatique par un atome 30 d'azote, les substituants X et/ou Y faisant éventuellement partie d'un cycle condensé avec le noyau aromatique, la mousse thermodynamique ayant une surface spécifique d'au moins $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

35 On préfère généralement que les matières de départ aromatiques azotées ne renferment pas plus d'environ 50 atomes de carbone par ensemble de groupes X et Y (y compris les atomes de carbone ~~formant~~ de X et de Y). De préférence, il n'existe pas plus d'environ 30 atomes de carbone par ensemble de groupes X et Y et mieux encore pas plus de 15 atomes de carbone.

Une telle mousse thermodynamique présente de très bonnes propriétés de chimisorption et constitue donc une excellente matière sorbante des molécules polaires telles que par exemple les acides et les bases organiques.

nitiques, les composés organiques halogénés, les halogènes tels que le chlore, le brome et l'iode, les acides forts tels que l'acide chlorhydrique d'autres acides tels que l'acide fluorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide cyanhydrique, des ions métalliques lourds tels que Hg^{2+} , Ag^+ 5 et Pb^{2+} dans les liquides, des oxydes d'azote tels que NO et les oxydes de soufre tels que SO_2 et SO_3 . Ces molécules polaires semblent former une liaison chimique avec la matière sorbante et sont fixées très fortement par rapport à l'adsorption physique faible du charbon activé. De plus, les mousses thermodurcies de l'invention conservent à chaud une 10 partie importante de leur capacité de sorption.

Les mousses thermodurcies de l'invention constituent de bons sorbants de la plupart des gaz et des vapeurs et peuvent avoir des propriétés d'adsorption physique voisines de celles du charbon activé. Cependant dans la plupart des cas, le charbon activé possède de meilleures propriétés d'adsorption physique vis-à-vis des molécules organiques neutres telles que l'hexane, le benzène et l'acétate d'éthyle et par conséquent il est parfois utile d'utiliser un mélange d'une mousse thermodurcie de l'invention et d'un charbon activé pour obtenir une excellente chimisorption des molécules polaires et une excellente adsorption physique 20 des autres molécules.

On pyrolyse le composé aromatique azoté en le chauffant à une température relativement faible par exemple d'environ 200 à 230°C, mais dès que la pyrolyse débute, il se produit une réaction exothermique et on constate que la température de l'ensemble peut atteindre 300°C. A l'intérieur de cette masse, on peut localiser des régions où la température est bien plus élevée. Dès que la réaction exothermique démarre, il est inutile de chauffer par l'extérieur, le chauffage à la température de pyrolyse servant uniquement à amorcer la réaction.

Lorsque la réaction se produit, on constate une expansion très brusque 30 et importante formant une éponge de mousse thermodurcie qui peut avoir un volume apparent égal à plusieurs centaines de fois son volume initial. Donc, si on ne prend pas des mesures rigoureuses pour maintenir la température de pyrolyse ou si on ne purifie pas la mousse thermodurcie, elle renferme de la matière n'ayant pas réagi et des constituants 35 fusibles condensés de bas poids moléculaire qui sont cancérogènes ou toxiques pour l'homme à l'occasion de la manipulation.

On dispose de divers procédés pour purifier la mousse thermodurcie obtenue ou l'obtenir sous forme pure. On peut utiliser ces procédés séparément ou en combinaison et ils éliminent les matières étrangères

et la matière n'ayant pas réagi de la mousse sorbante.

La façon la plus efficace d'obtenir un produit pur consiste à effectuer la réaction de formation de la mousse jusqu'à son achèvement. Ceci peut être réalisé facilement en maintenant la mousse à sa température de réaction après que la chaleur libérée par la réaction exothermique soit devenue insuffisante pour la maintenir à température élevée. Pour cela on peut surveiller la température réactionnelle et lorsqu'elle commence à s'abaisser, apporter suffisamment de chaleur pour maintenir cette température pendant encore 20 minutes à 3 heures. Si la mousse obtenue 10 s'est refroidie après formation on peut la réchauffer dans une atmosphère inerte pour obtenir le même résultat. Ce type de traitement tend également à augmenter la surface spécifique de la mousse.

On peut également extraire la matière en mousse pour en éliminer les matières dangereuses. Par exemple on peut pulvériser la mousse et la 15 laver successivement avec un acide (tel que l'acide chlorhydrique dilué) ou une base (telle que de l'hydroxyde de sodium dilué) et un solvant organique (tel que l'acétone). Entre chaque lavage, on peut récupérer la poudre par filtration et la laver à l'eau. Ceci facilite l'élimination de toutes les traces de matières de départ et des constituants de bas 20 poids moléculaire.

On peut également former la mousse sous pression élevée (à des pressions pouvant atteindre 150 bars et plus) ce qui maintient le produit comprimé (sans réduire de façon importante l'obtention d'une mousse à surface spécifique élevée). La compression assure un chauffage complet 25 des produits et l'achèvement de la réaction.

L'invention concerne également une mousse thermodurcie, sorbante, noire que l'on a préparée par pyrolyse d'une composition liquide renfermant au moins un composé azoté aromatique de formule générale :



30 où Ar représente un noyau aromatique sur lequel sont fixés directement les substituants X et Y et qui éventuellement porte des substituants additionnels, X représentant un substituant ayant une constante sigma de Hammett négative est fixé au noyau aromatique par un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre et Y représente un substituant ayant une 35 constante sigma de Hammett positive et est fixé au noyau aromatique par un atome d'azote, les substituants X et/ou Y faisant éventuellement partie d'un cycle fixé sur le noyau aromatique, cette mousse thermodurcie n'étant pas cancérogène ni autrement toxique pour l'homme et étant pratiquement dépourvue de composants toxiques

fusibles de bas poids moléculaire et pouvant donc être manipulée sans risque par l'homme. Les matières fusibles indiquées sont les matières de départ de bas poids moléculaire partiellement fondues.

Une telle mousse thermodurcie ne renferme donc pas de traces de matière de départ ni de composants fusibles de bas poids moléculaire c'est-à-dire pas plus de 0,001 % en poids de l'une ou l'autre de ces matières et les traces résiduelles de ces matières sont généralement incorporées à l'intérieur de la mousse et ne peuvent donc venir au contact des personnes qui la manipulent.

10 Pour obtenir de façon certaine une mousse thermodurcie non cancérigène ni autrement toxique, on peut la préparer à l'état pur par pyrolyse pratiquement complète en enfermant la matière pendant la réaction de façon à ce que malgré l'augmentation brusque et importante du volume apparent, pratiquement toute la matière réagissante soit maintenue à 15 la température de pyrolyse après la formation ou en la purifiant totalement après préparation par exemple par lavage avec des acides dilués, de l'eau, des bases diluées, de l'eau et des solvants organiques. L'avantage qu'apporte le lavage avec le solvant organique est de favoriser le déplacement de l'eau de la mousse et dans le cas où ce solvant 20 est volatil on peut le laisser s'évaporer. Si on le désire, on peut purifier à fond la mousse thermodurcie puis la réchauffer au moins à sa température de pyrolyse.

On prépare les mousse noires thermodurcies de l'invention par pyrolyse d'une composition liquide à la température de pyrolyse en 25 obtenant la mousse solide et non par carbonisation d'un solide carboné conduisant à un produit de carbonisation solide. La structure poreuse des mousse de l'invention se forme donc pendant la réaction de pyrolyse et elle n'est pas présente au départ dans la matière à pyrolyser. En pratique, une réaction de condensation semble se produire pendant la 30 pyrolyse et on peut la catalyser par la présence d'un acide fort ou d'une base forte. Donc, le composé aromatique azoté doit avoir une structure se condensant facilement ou le mélange liquide que l'on pyrolyse doit renfermer en plus du composé aromatique azoté, un ou plusieurs composants favorisant la condensation du composé aromatique 35 azoté, par exemple du fait qu'ils sont des agents déshydratants et/ou du fait qu'ils se condensent avec le composé aromatique azoté.

On peut pyrolyser les compositions liquides renfermant le composé aromatique azoté de diverses façons. On peut pyrolyser un composé aromatique azoté liquide à la température de pyrolyse tel quel ou en

Il s'élargit avec l'écoulement du composé et se forme devant le réacteur liquide à la température de pyrolyse, tel qu'un mélange constitué de composants liquides ou une solution d'un ou plusieurs composants. Pour que la pyrolyse soit efficace, les composants ne doivent pas être trop volatiles à la température de pyrolyse. Si les composants sont gazeux à la température de pyrolyse, ils s'évaporent à la composition liquide. On choisit comme précédemment indiqué les autres composants de façon à ce qu'ils favorisent la condensation du composé aromatique azoté. Un groupe de composés favorisant cette condensation et que l'on considère être 10 des agents déshydratants du composé aromatique azoté, sont les acides organiques ou minéraux forts et les bases fortes. Un autre groupe de composés est constitué par ceux qui se cocondensent avec le composé aromatique azoté et facilitent la formation de réticulations dans la structure en mousse. Ces composés tendent à déterminer la structure 15 poreuse désirée des mousses thermodurcies de l'invention dans un stade précoce de la pyrolyse du composé aromatique azoté. Les acides organiques constituent des exemples de tels composés.

On peut citer comme exemples d'acides forts appropriés des acides minéraux tels que l'acide sulfurique et l'acide phosphorique ou des 20 acides organiques tels que l'acide méthanesulfonique ou l'acide méthanesulfonique fluoré, et des exemples de bases fortes sont des bases minérales telles que l'hydroxyde de sodium ou de potassium. On peut bien entendu utiliser des générateurs d'acide c'est-à-dire des composés qui se décomposent facilement par chauffage à la température de pyrolyse 25 en formant des acides forts. On peut en citer comme exemples les sels d'amine d'acides forts tels que $(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_3$ et CH_3CBr_3 .

On peut également pyrolyser le composé aromatique azoté en mélange avec un acide organique, tel que l'acide oxalique ou l'acide adipique, qui semble se cocondenser avec le composé aromatique azoté et peut 30 dans certains cas former des mousses ayant une surface spécifique accrue. Lorsqu'on les utilise il semble cependant particulièrement souhaitable d'incorporer un acide fort au mélange liquide que l'on pyrolyse.

On peut de plus pyrolyser le composé aromatique azoté en mélange avec un sel soluble de préférence en présence également d'un acide fort 35 ou d'une base forte. Des exemples de sels solubles appropriés sont le sulfate de sodium, le chlorure de sodium, le bisulfate de sodium et le sulfate monosodique. On estime que ces sels solubles se comportent comme une charge formant des couches ou des pores entre les molécules condensées ayant réagi lors de la pyrolyse en facilitant la détermina-

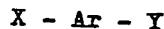
tion des structures nécessaires à l'échelle moléculaire. Ensuite, l'élimination de ces sels par lessivage par exemple laisse demeurer la structure poreuse désirée.

La surface spécifique obtenue dépend du composé aromatique azoté particulier ou du mélange de ce composé et des autres composants choisis mais on peut augmenter la surface spécifique par pyrolyse complémentaire par exemple à une température de 300 à 800°C de la mousse thermodurcie en atmosphère contrôlée, par exemple dans une atmosphère d'azote qui peut être saturée de vapeur. Pendant cette pyrolyse complémentaire, il se produit une perte de poids et une augmentation de la surface spécifique.

Plus la surface spécifique est importante, plus la quantité de matière pouvant être sorbée est importante. Donc, la mousse thermodurcie non cancérigène et non toxique a de préférence une surface spécifique d'au moins $50 \text{ m}^2/\text{g}$ et de préférence d'au moins $200 \text{ m}^2/\text{g}$ et elle peut atteindre $900 \text{ m}^2/\text{g}$ et même plus pour les matières préférées.

L'augmentation de volume importante et brusque qui se produit lors de la pyrolyse formant la mousse thermodurcie, est due à la libération de la vapeur et des autres matières volatiles lors de la réaction. La matière obtenue est comparable à une éponge ayant des vides importants. Ces vides ne contribuent pas de façon significative à la surface spécifique qui mesure la structure microporeuse de la mousse. On peut mesurer la surface spécifique selon les méthodes BET standards décrites par Brunauer, Emmett et Teller dans Journal of the American Chemical Society, 60, page 309 (1938). Il semble que ce soit dans les pores de cette mousse thermodurcie microporeuse que les molécules polaires sont sorbées chimiquement si bien que plus la surface spécifique est élevée, plus la capacité de sorption de la mousse est importante.

Comme précédemment indiqué le composé aromatique azoté a pour formule générale :



où X, Ar et Y ont la définition précédemment indiquée. Le composé renferme au moins un atome d'azote. Le substituant Y renferme un atome d'azote mais le composé peut renfermer un ou plusieurs atomes d'azote additionnels par exemple dans le substituant X ou dans le noyau aromatique.

La valeur sigma de Hammett d'un substituant mesure les propriétés oxydantes ou réductrices du groupe. On trouvera une étude de ces valeurs et de leur mesure par exemple dans "Advanced Organic Chemistry : Reaction

Mechanisms and Structure" par J. March McGraw-Hill, page 238 et Chem. Rev. 53, 191 (1953) - Jaffé.

Le substituant X ayant une valeur sigma de Hammett négative est un substituant ayant une action réductrice. Des exemples de substituants appropriés sont : $-\text{NH}_2$; $-\text{OH}$; $-\text{SH}$; $-\text{NHR}$ où R représente un radical alkyle, aryle, tel que phényle, ou alcényle, tel que vinyle ; $-\text{NRR}'$ où R a la même définition que ci-dessus et R' représente un radical alkyle, aryle ou alcényle identique ou différent ; $-\text{NH} - \text{NH}_2$; $-\text{NH} - \text{NHR}^2$ où R² représente un radical alkyle ; $-\text{NH} - \text{NR}^2\text{R}^3$ où R² a la même définition que ci-dessus et R³ représente un radical alkyle identique ou différent ; $-\text{NHR}^4$ où R⁴ représente un motif répété tel que $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ dans un composé polymère ou les atomes nécessaires pourachever une liaison divalente qui achève un cycle condensé avec le noyau aromatique Ar, tel que $-\text{NH}-\text{CH} = \text{CH}-$; $-\text{NH} - \text{C} - \text{R}^5$ où R⁵ représente un radical alkyle, un radical $-\text{NH}_2$, un radical alcényle, tel que vinyle, ou R⁴ ; et $-\text{N} = \text{CH} - \text{A}$ où A représente un radical aromatique tel que phényle qui est éventuellement substitué.

A l'exception des groupes $-\text{SH}$ et $-\text{OH}$, il semble que beaucoup des groupes ci-dessus, si ce n'est leur totalité, peuvent être des précurseurs du groupe $-\text{NH}_2$ et que ces groupes se décomposent au départ en un groupe amino avant ou pendant la réaction de pyrolyse. La taille ou le poids des groupes réunis aux atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre de fixation des radicaux X et Y n'a pas de limite stricte car on pense que ces groupes sont chassés lors de la pyrolyse et n'ont pas d'effet important sur le processus réactionnel. Certains des radicaux X et Y peuvent même être totalement éliminés. Pour des raisons d'économie, il est souhaitable de limiter la taille des radicaux alkyles à 1 à 8 atomes de carbone et la taille des radicaux aryles à environ 20 atomes de carbone bien que l'utilisation dans la pratique de l'invention de radicaux alkyles renfermant jusqu'à 20 atomes de carbone et de radicaux aryles renfermant jusqu'à 40 atomes de carbone ne soit pas déraisonnable (bien qu'ils nécessitent des efforts de purification plus importants).

Le substituant Y qui a une valeur sigma de Hammett positive est un substituant ayant une action oxydante. Des exemples de substituants Y appropriés sont : NO_2 ; NO ; $-\text{N} = \text{N}-$ et $-\text{N}^{\oplus} = \text{N}^-$. On sait que les deux derniers substituants ont un caractère cancérogène et si ils sont présents dans un composé à pyrolyser, on doit manipuler ce composé avec de grandes précautions et purifier soigneusement les mousses obtenues. Les techniques de purification utiles dans la pratique de l'invention sont décrites

2230406

par ailleurs.

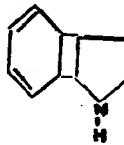
Les substituants X et Y peuvent faire partie d'un cycle condensé avec le noyau aromatique représenté par Ar. Cependant dans ce cas le composé azoté doit bien entendu comporter deux cycles dont l'un forme le noyau aromatique Ar et l'autre le substituant X ou Y. Ainsi par exemple dans 5 le cas de la 5-nitroindoline, le radical nitro est le substituant Y, le cycle benzène est le noyau Ar et la liaison divalente $-\text{NH-CH} = \text{CH-}$ condensée avec le noyau benzène est le substituant X.

De préférence le substituant X est un radical amino ou hydroxy et le 10 substituant Y est un radical nitro.

Les positions des substituants sur le noyau aromatique n'ont pas d'importance particulière mais de préférence lorsque X représente un radical amino ou hydroxy et Y représente un radical nitro, le radical amino ou hydroxy est en position ortho ou para par rapport au radical 15 nitro.

Le noyau aromatique représenté par Ar renferme au moins un cycle aromatique. Il peut cependant renfermer plus d'un cycle aromatique par exemple 2, 3 ou plus et ces cycles peuvent être fixés entre eux ou unis par un groupe de liaison. Le noyau aromatique le plus simple est le cycle 20 benzène mais on peut utiliser d'autres noyaux aromatiques renfermant 5 ou 6 atomes de carbone ou des hétérocycles tels que les noyaux bicycliques suivants : naphtalène et
indoline

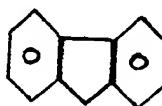
25



et les noyaux tricycliques suivants :

30

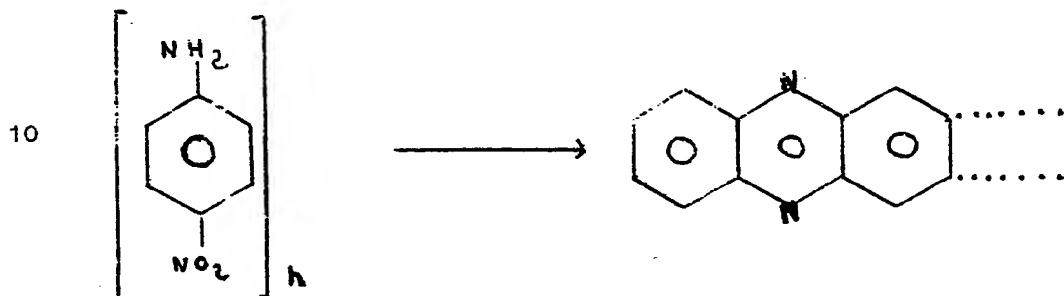
anthracène et
fluorène



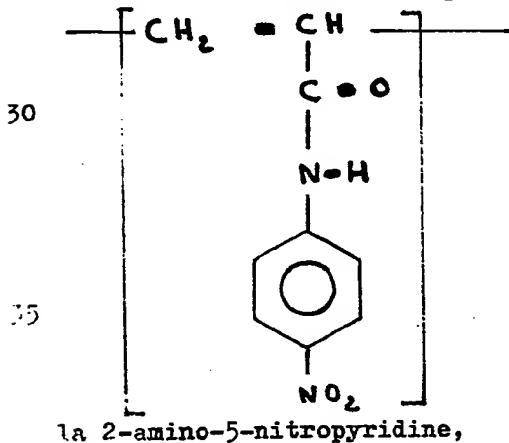
lorsqu'ils sont substitués de façon appropriée par X et Y.

35 Le noyau aromatique peut renfermer des substituants autres que X et Y tels que par exemple des radicaux alkyles inférieurs, par exemple méthyle ou octyle, des radicaux halogénés, par exemple chloro, et des radicaux carboxyliques. De plus, le noyau aromatique peut porter plus d'un substituant X et/ou Y. Les substituants additionnels doivent être tels qu'ils

Il n'y a pas de réaction de pyrolyse qui convient pour l'obtention de type Böhl-Aue. Les groupes qui ne sont pas libérés dans les conditions réactionnelles et qui bloquent les polymérisations des composés aromatiques azotés pendant la pyrolyse sont indésirables. Dans le cas de la pyrolyse de la nitroaniline, on peut schématiser la réaction de condensation de la façon suivante :

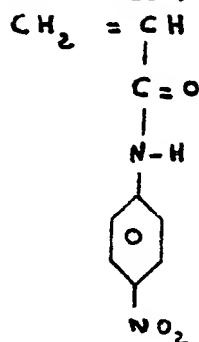


15 Des exemples de composés aromatiques azotés que l'on peut pyrolyser séparément ou en mélange en obtenant les mousses de l'invention sont le m-nitroacétanilide, le p-nitroacétanilide, la 2-nitroaniline, la 4-nitroaniline, les amino - nitro - tolénènes, l'amino - nitro - xylène, la 2,6-dibromo-4-nitroaniline, la 2,6-dichloro-4-nitroaniline, la 4-nitro-20 -phénylhydrazine, la bis-(2-nitrophénylurée), des nitronaphthylamines ayant des positions ortho libres pour des radicaux nitro et amino telles que la 5-nitro-1-naphtylamine, la 5-nitroindoline, la 2-chloro-4-nitro-aniline, la 2-méthyl-4-nitroaniline, l'acide 5-amino-2-nitrobenzoïque, le 2-amino-4-nitrophénol, le 3-méthyl-4-nitrophénol, le 2-amino-7-nitro-25 -fluorène, le 4-nitrosophénol, le 4-nitrophénol, le 4-méthylaminonitro-benzène, le 4-diméthylaminonitrobenzène, des résidus de goudron de houille renfermant des composés polycycliques, le polymère de formule :



2230406

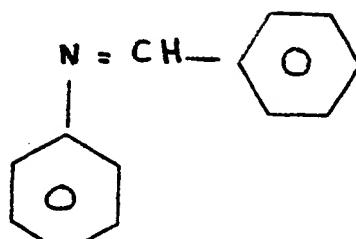
le composé de formule :



5

10

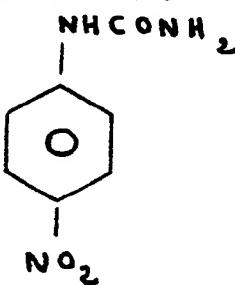
le composé de formule :



15

et

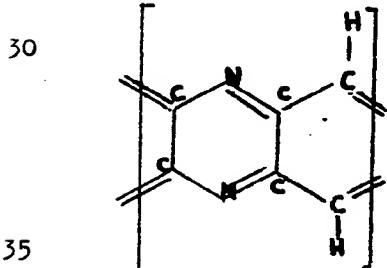
le composé de formule :



20

25

Il semble que les mousses thermodynamiques de l'invention aient une structure de polyquinoxaline et qu'elles renferment le motif général :



30

35

avec des liaisons transversales entre les chaînes de ces cycles aromatiques condensés répétés, les positions des liaisons transversales correspondant aux atomes de carbone auxquels les atomes d'hydrogène sont fixés, après

élimination de ces derniers. Cette structure rend la mousse thermodurcie très stable vis-à-vis de la chaleur et de l'oxydation. On peut ainsi maintenir un morceau de mousse dans une flamme et bien qu'elle devienne incandescente et brûle progressivement, elle s'arrête de brûler immédiatement après qu'on l'ait retirée de la flamme et n'est apparemment pas décomposée par ce traitement. Cette structure est conforme à la couleur noire de la mousse et à l'analyse élémentaire de la mousse qui indique une teneur en azote comprise dans la gamme d'environ 12 à 20 %.

Il semble que dans cette structure en mousse, ce soit les atomes d'azote qui confèrent les propriétés de chimisorption. Il semble donc que plus le pourcentage d'azote de la mousse est élevé meilleures sont les propriétés de chimisorption. On préfère donc que le substituant X soit fixé par un atome d'azote au noyau aromatique. De plus, la mousse peut selon son mode de préparation renfermer certains groupes fonctionnels. Ainsi, lorsqu'on effectue la pyrolyse en présence d'acide sulfurique ou d'acide phosphorique, un certain nombre de groupes sulfonates ou phosphates peuvent remplacer certains atomes d'hydrogène. Beaucoup des groupes fonctionnels tendent à être éliminés par le traitement suivant de pyrolyse.

Bien qu'on puisse pyrolyser séparément un ou plusieurs composés aromatiques azotés, on préfère pyrolyser un mélange d'un ou plusieurs de ces composés aromatiques azotés et d'un acide tel que l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique ou d'un mélange d'un acide organique tel que l'acide oxalique et d'un acide minéral ou d'un mélange d'un acide fort et d'un excès d'un sel tel que le sulfate de sodium ou d'une base forte telle que l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium. Un tel mélange est généralement sous forme d'un liquide pâteux à la température ordinaire et lorsqu'on le porte lentement à la température de pyrolyse, généralement dans la gamme d'environ 200 à 230°C, il se forme une solution homogène. Il se produit alors brusquement une réaction énergique avec une libération importante de gaz qui semblent être constitués essentiellement de vapeur, et il se forme une éponge noire volumineuse constituée de la mousse thermodurcie.

Ce mode de préparation tend souvent à fournir des mousses thermodurcies qui ont, telles qu'elles sont préparées, des surfaces spécifiques relativement faibles, par exemple lorsqu'on effectue la pyrolyse en présence d'acide sulfurique, mais on peut comme précédemment indiqué accroître leur surface spécifique par exemple en les soumettant à une pyrolyse complémentaire. Lorsqu'on réalise la pyrolyse en présence d'acide phosphorique, les mousses peuvent avoir des surfaces spécifiques assez élevées

2230406

à condition que le rapport moléculaire de l'acide au composé aromatique soit compris dans la gamme de 1,7 à 3,0. Lorsque ce rapport est inférieur à 1,7, la pyrolyse tend à former des éponges volumineuses qui ont cependant des surfaces spécifiques faibles.

5 Lorsque l'éponge noire volumineuse s'est formée, on peut la broyer pour obtenir une poudre de mousse thermodurcie. Ce broyage détruit les gros vides de l'éponge mais conserve la surface spécifique qui est due à la microstructure de la mousse. On peut ensuite utiliser la poudre de mousse ou la traiter (par exemple par pyrolyse complémentaire et/ou 10 extraction totale) pour la purifier en éliminant les matières cancérogènes ou les autres composants toxiques ou simplement pour augmenter sa surface spécifique.

Pour purifier la mousse thermodurcie on peut la pulvériser et laver successivement la poudre par un acide tel que l'acide chlorhydrique dilué 15 ou une base telle que l'hydroxyde de sodium dilué et un solvant organique tel que l'acétone. Entre chaque lavage, on peut récupérer la poudre par filtration et la laver à l'eau. On peut ainsi éliminer toutes les traces des matières de départ et des composants fusibles de bas poids moléculaire. Sinon, ou en plus, on peut pyrolyser la poudre de mousse thermodurcie à des 20 températures élevées par exemple à 400°C dans une atmosphère inerte par exemple une atmosphère d'azote. Ceci tend également à augmenter la surface spécifique de la mousse.

Lorsque la poudre a été préparée et éventuellement purifiée ou pyrolysée, on peut la granuler pour la façonner en une forme convenant à la 25 manipulation et l'utilisation comme matière sorbante. On peut cependant la transformer d'autres façons en une forme facile à manipuler par exemple en la mélangeant avec un liant tel que de la cellulose ou de la tourbe ou l'incorporer à un tissu tel qu'un feutre en cellulose par exemple.

Comme précédemment indiqué, la mousse thermodurcie permet en particulier 30 de lier la sorption très énergique de quantités relativement importantes de molécules polaires. Lorsqu'on désire éliminer les molécules polaires d'un fluide les renfermant, on place la mousse thermodurcie au contact du fluide. Dans le cas où le fluide est un gaz, on peut faire passer le gaz sur ou à travers un lit de la mousse thermodurcie qui peut être sous 35 forme d'une poudre, de granules ou incorporée à un tissu comme précédemment indiqué tandis que lorsque le fluide est un liquide, on peut placer la mousse sous une forme physique appropriée au contact du liquide.

Les mousses thermodurcies sont très utiles pour éliminer les gaz toxiques de l'air. Ainsi elles sont très utiles comme matières sorbantes

utilisées dans les masques à gaz ou les filtres qui empêchent d'air provenant des procédés chimiques ou des réactions dans le conditionnement de l'air soit seul, soit en combinaison avec d'autres matériaux sortantes connues. Par exemple lorsqu'on utilise la mousse thermodurcie dans des masques à gaz elle élimine de façon très efficace des gaz toxiques tels que l'acide cyanhydrique ou l'acide fluorhydrique qui peuvent être présents au voisinage des installations de revêtement électrochimique. L'acide sulphydrique et le dioxyde de soufre peuvent être présents dans les gaz résiduels des combustions et les mousses thermodurcie de l'invention sont très utiles pour éliminer ces composés soufrés et empêcher leur dégagement dans l'atmosphère. On peut également utiliser les mousses thermodurcie dans des hottes de cuisson pour éliminer les odeurs de cuisson désagréables des cuisines. Dans toutes ces utilisations on peut mélanger la mousse thermodurcie avec du charbon activé qui tend à avoir une capacité de sorption élevée vis-à-vis des molécules pour lesquelles la mousse de l'invention a une capacité de sorption relativement faible.

On peut également utiliser les mousses thermodurcie de l'invention pour éliminer des molécules indésirables en particulier des molécules polaires telles que des ions de métaux lourds de liquides tels que l'eau. On peut ainsi les utiliser pour sécher des produits humides tels que des hydrocarbures tels que le pétrole ou des hydrocarbures chlorés comme le trichloroéthylène qu'on utilise dans les nettoyages à sec. Les mousses peuvent également éliminer d'autres molécules indésirables de ces liquides de nettoyage à sec pour les purifier avant réutilisation. Une autre utilisation est l'amélioration de la saveur de l'eau potable pour la rendre agréable à boire.

Les mousses thermodurcie de l'invention sont également utiles comme tamis moléculaires. Par exemple on peut utiliser les mousses à la place des zéolites en conditions acides dans l'industrie du pétrole car les zéolites tendent à se décomposer dans ces conditions acides contrairement aux mousses de l'invention. En réglant les conditions de fabrication et de purification ou de pyrolyse ultérieure des mousses de l'invention, on peut obtenir la taille des micropores convenant à l'utilisation comme tamis moléculaires.

L'invention est illustrée par les exemples suivants dans lesquels les parties sont exprimées en poids sauf indication contraire.

2230406

EXAMPLE 1

On ajoute lentement et en agitant 5 parties d'acide sulfurique concentré à 4 parties de 4-nitroaniline en obtenant une pâte semi-solide. On chauffe lentement le mélange à 210°C en obtenant une solution homogène.

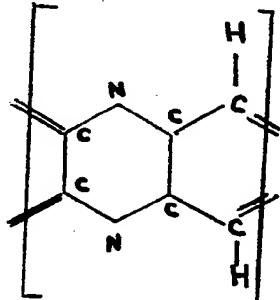
5 Il se produit ensuite une réaction énergique avec libération importante de gaz formant une éponge noire volumineuse dont l'expansion apparente correspond à plusieurs centaines de fois le volume d'origine à l'état liquide.

On fait ensuite macérer l'éponge obtenue dans une solution aqueuse diluée d'acide chlorhydrique pendant environ une demi-heure et on la recueille par filtration. On lave le gâteau de filtre successivement par de l'eau, de l'hydroxyde de sodium dilué, de l'eau et de l'acétone en redispersant dans le liquide d'extraction et en recueillant par filtration. Ces stades sont nécessaires pour éliminer toutes les traces de matière de départ n'ayant pas réagi et de produits de condensation fusibles de bas poids moléculaire.

On sèche ensuite les granules obtenus dans une étuve sous vide pendant une nuit à 150°C et on les cuit à 400°C sous azote pour assurer une conversion pyrolytique complète des composés réagissants ou intermédiaires 20 emprisonnés, en la mousse thermodurcie désirée qui est alors inerte du point de vue physiologique.

La quantité de matière isolée correspond à 76 % de la matière première totale. L'analyse élémentaire du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et du soufre est conforme à la formule :

25



35 dans laquelle un certain nombre de groupes sulfoniques sont distribués au hasard, le nombre de ces groupes diminuant avec la durée du traitement thermique à 400°C.

La surface spécifique de cette matière après broyage en particules passant au tamis de 0,15 mm d'ouverture de maille mesurée selon la méthode BET précédemment indiquée avec de l'azote à -196°C est inférieure à $2 \text{ m}^2/\text{g}$.

EXEMPLE 2

On fait réagir à 210°C comme décrit dans l'exemple 1 en obtenant une éponge noire volumineuse, une pâte de sulfate de 4-nitroanilinium préparée comme dans l'exemple 1 à partir de 5 parties d'acide sulfurique et de 4 parties de 4-nitroaniline. On garnit ensuite de cette éponge un four cylindrique et on chauffe pendant 6 heures à 250°C sous azote pour provoquer la réaction totale des matières de départ et éliminer l'excès d'acide sulfurique par dissociation et volatilisation. On isole dans le distillat de petites quantités de sulfate d'ammonium et de soufre et des traces de sulfate de 4-nitroanilinium.

La perte de poids observée lors de la pyrolyse complémentaire est essentiellement due à l'élimination de l'eau. La surface spécifique est d'environ $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

EXEMPLE 3

15 Cet exemple illustre l'effet d'une pyrolyse complémentaire sur la mousse thermodurcie noire de porosité relativement faible.

On introduit une certaine quantité de mousse thermodurcie noire préparée comme dans les exemples 1 et 2 dans un four maintenu à une température élevée comme indiqué dans le tableau I ci-dessous. On 20 introduit dans la mousse un courant d'azote saturé d'eau à 20°C à un débit de $300 \text{ cm}^3/\text{mn}$. On poursuit la pyrolyse pendant une heure. On retire ensuite la mousse et on mesure la surface spécifique selon la méthode BET en utilisant de l'azote. On effectue la pyrolyse à 300°C, 700°C et 800°C. On constate que la surface spécifique augmente avec la température de 25 pyrolyse et que la perte de poids augmente également avec la température comme le montre le tableau I ci-dessous :

	Température de pyrolyse (°C)	Perte de poids %	Surface spécifique (m^2/g)
30	Avant traitement	0	2
	300	24	270
	700	53	350
	800	66	450

EXEMPLE 4.

On pulvérise une partie de sulfate de sodium et on la mélange avec trois parties d'acide sulfurique concentré puis on mélange avec deux parties de 4-nitroaniline. On chauffe le mélange à 180°C en agitant en obtenant une solution homogène. On élève lentement la température à 210°C

2230406

et il se produit une réaction énergique avec formation d'une éponge noire thermodurcie à forte expansion. On fait macérer cette éponge dans de l'eau et on la recueille par filtration. On lave le gâteau de filtre en continu avec de l'eau fraîche jusqu'à ce qu'on ne puisse plus mettre en évidence 5 d'ions sulfates dans le filtrat en utilisant le test au chlorure de baryum. On sèche le produit à 80°C pendant une nuit dans une étuve sous vide puis on le pèse. La matière isolée correspond à 70 % de la quantité théorique correspondant à une structure de polyquinoxaline. La surface spécifique mesurée selon la méthode BET est de 7 m²/g. On voit donc que 10 l'addition d'un sel soluble de l'acide au mélange initial donne une mousse ayant une surface spécifique accrue.

EXEMPLE 5

On mélange 3 parties d'acide orthophosphorique à 2 parties de 4-nitro-aniline et on chauffe à 180°C en obtenant une solution uniforme. On 15 élève la température lentement à 210°C et il se produit une réaction énergique formant une éponge noire volumineuse que l'on purifie comme décrit dans l'exemple 1. La surface spécifique est de 670 m²/g.

On reprend le mode opératoire de cet exemple avec des rapports molaires variables de l'acide orthophosphorique à la 4-nitroaniline et on mesure 20 la surface spécifique (par fixation d'azote à -196°C) et la fixation du bleu de méthylène (qu'on détermine selon une technique standard décrite par H.W. Hassler, Activated Carbon, Chemical Publishing Co., Inc., 1963) en obtenant les valeurs figurant dans le tableau II suivant :

	Rapports molaires H ₃ PO ₄ /nitroaniline	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	Fixation du bleu de méthylène (mg g ⁻¹)
25	0,41	< 10	12,2
	0,83	< 10	0
30	1,67	181	3,0
	2,09	180	139,1
	2,30	570	187,8
	2,52	965	90,9
	2,96*	625	95,1
35	2,96	550	42,0
	3,35	< 10	23,3
	5,10	< 10	11,9

Le gaz de gaz en chauffe rapidement les éponges et déclenche la température de pyrolyse.

Comme on le voit, la surface spécifique et la fixation du bleu de méthylène dépendent des proportions relatives de l'acide et de la nitro-aniline et atteignent une valeur optimale pour des rapports molaires compris entre 1,6 et 3,0.

EXEMPLE 6

On mélange 7 parties d'acide polyphosphorique et 3 parties de 4-nitro-aniline en obtenant un mélange visqueux qui devient homogène lorsqu'on élève la température à 180°C. On élève lentement la température de la solution à environ 210°C en obtenant une réaction énergique produisant une éponge noire qu'on traite comme précédemment décrit. La surface spécifique est de 300 m²/g.

Comme le montrent les exemples 5 et 6, l'utilisation d'un acide phosphorique au lieu de l'acide sulfurique fournit une mousse thermodurcie ayant une surface spécifique accrue à condition que le rapport molaire de l'acide au composé aromatique soit compris dans la gamme de 1,6 à 3,0.

EXEMPLE 7

20 On mélange 5 parties d'acide sulfurique à 4 parties de m-nitroacétanilide et on chauffe le mélange à 210°C en obtenant une éponge noire volumineuse. On traite le produit comme décrit dans l'exemple 1. La mousse noire thermodurcie purifiée a une surface spécifique de 188 m²/g.

EXEMPLE 8

25 Cet exemple illustre la sorption et la rétentivité des gaz par la mousse thermodurcie de l'invention.

On évalue la sorption des mousse préparées selon l'invention en dégazant tout d'abord de petits échantillons dans un vide poussé puis en surveillant la fixation d'un gaz particulier en fonction de l'accroissement de la pression en utilisant l'appareil décrit par Gregg et Sing (Adsorption Surface Area and Porosity, p. 308, Academic Press, 1967). On détermine la rétentivité en saturant tout d'abord le produit sorbant par le produit sorbé puis en créant le vide jusqu'à perte de poids constante sous une pression de 10⁻⁵ mm Hg. On mesure la surface spécifique de la mousse selon les méthodes BET standards précédemment décrites.

Les résultats correspondant à des gaz particuliers figurent dans le tableau III suivant :

2230406

Tableau III

gaz sorbé	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	Fixation à 23 ° C (moles g ⁻¹ /mm Hg)	Retentivité à 23 ° C (% pondéral)
HCl	450	3,8/405	4,5
	600	10,8/410	
SO ₂	450	3,0/380	1,0
	600	9,6/750	
HCN	5	5,8/373	5,6
	554	9,4/14	
	610	14,8/380	
H ₂ S	450	4,1/380	5,0
	600	5,0/380	
HF	600	234/760	20,0
Cl ₂	5	1,3/532	16,1
	600	7,4/532	

A titre comparatif, on mesure la surface spécifique et la rétentivité de deux types de charbon activé du commerce vis-à-vis de divers gaz en obtenant les résultats qui figurent ci-après. L'un des charbons est sous forme granulaire. On réalise toutes les mesures d'adsorption en faisant passer les gaz pratiquement purs figurant dans le tableau IV suivant sur le charbon actif :

Tableau IV

Gaz sorbé	surface spécifique (m ² g ⁻¹)	Retentivité à 23 ° C (% pondéral)
HCl	765	0,5
SO ₂	1100 (granulaire)	1,1
HCN	1100 (granulaire)	0,54
H ₂ S	1100 (granulaire)	0,4
Cl ₂	765	6,4

Comme on le voit, les mousses thermodurcies de l'invention tendent à présenter une rétentivité bien supérieure des gaz polaires sorbés. Egalement comme le montrent les résultats du tableau IV, les mousses de l'invention ont une rétentivité qui augmente avec la surface spécifique.

5 EXEMPLES 9 à 18

En reprenant le mode opératoire de l'exemple 1, on pyrolyse les composés aromatiques azotés figurant dans le tableau V suivant avec de l'acide sulfurique dans le rapport molaire du composé aromatique à l'acide sulfurique de 1/2. On constate que la température initiale à laquelle la 10 pyrolyse se produit varie légèrement d'un composé à l'autre mais est comprise dans la gamme de 200 à 230°C.

On mesure la surface spécifique et la fixation du bleu de méthylène et de l'iode des mousses thermodurcies noires obtenues en obtenant les 15 valeurs figurant dans le tableau V suivant. On mesure la surface spécifique selon la méthode BET en utilisant de l'azote comme indiqué dans l'exemple 1. On mesure les fixations du bleu de méthylène et de l'iode en déterminant le poids de ces constituants sorbés par la mousse.

Exemple N°	COMPOSE AROMATIQUE	Surface Spécifique ($m^2 g^{-1}$)	Fixation du bleu de méthylène (mg/g)	Fixation de l'iode (mg/g)
9	5-notroindoline	5	152	1171
10	5-nitro-1-naphtylamine	2,5	0	545
11	2-chloro-4-nitroaniline	100	24	389
12	2-méthyl-4-nitroaniline	30	37	420
13	acide 5-amino-2-nitro- benzoïque	160	46	342
14	2-amino-4-nitrophénol	15	43	370
15	3-méthyl-4-nitrophénol	5	34	356
16	2-amino-7-nitrofluorène	96	-	-
17	4-nitrosophénol	57	-	-
18	4-nitrothiophénol	22,5	-	-

2230406

Comme on le voit, les mousses ayant une surface spécifique élevée n'ont pas obligatoirement une fixation importante du bleu de méthylène ou de l'iode. Il semble que ces trois valeurs constituées par la surface spécifique mesurée avec de l'azote, la fixation du bleu de méthylène et 5 la fixation de l'iode, fournissent une indication relative à la distribution de la taille des pores dans la mousse. L'azote est la plus petite molécule, l'iode est la molécule de taille intermédiaire et le bleu de méthylène est la molécule la plus grosse. Les valeurs du tableau V fournissent donc une indication concernant la taille relative des pores 10 et sa distribution dans les diverses mousses.

EXEMPLES 19 à 24

On reprend le mode opératoire de l'exemple V, si ce n'est qu'on pyrolyse divers composés aromatiques azotés figurant dans le tableau VI suivant dans un rapport pondéral avec l'acide phosphorique de 1/1 sauf 15 dans le cas de l'exemple 24 où ce rapport est de 1/2. On mesure la surface spécifique par la fixation de l'azote et on mesure également la fixation du bleu de méthylène et de l'iode des mousses obtenues en obtenant les résultats figurant dans le tableau VI

Exemple N°	Composé aromatique	Surface spécifique ($m^2 g^{-1}$)	Fixation du bleu de méthylène (mg/g)	Fixation de l'iode (mg/g)
19	2-chloro-4-nitroaniline	91	-	-
20	2-amino-4-nitrophénol	92	23	370
21	5-nitroindoline	44	23	354
22	acide 5-amino-2-nitrobenzoïque	219	112	579
23	2-amino-7-nitrofluorène	31	-	-
24	4-nitrosophénol	75	-	-

EXEMPLE 25

On reprend le mode opératoire de l'exemple 4 en utilisant une partie 35 d'acide oxalique, une partie d'acide sulfurique et une partie de 4-nitroaniline. La mousse noire obtenue a une surface spécifique de $280 m^2/g$.

EXEMPLE 26

On mélange une partie de 4-nitroaniline et 2 parties d'hydroxyde de sodium et on chauffe comme décrit dans l'exemple 1 en obtenant une éponge

assez volumineuse. On étudie cette mousse comme dans l'exemple 1 : on mesure sa surface spécifique et on obtient dans l'exemple 1 en obtenant une valeur de $69,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

EXEMPLE 27

On reprend l'exemple 26, si ce n'est qu'en remplace l'hydroxyde de sodium par l'hydroxyde de potassium. La mousse obtenue a une surface spécifique de $163,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

On étudie la toxicité des mousses purifiées selon l'invention pour déterminer si la pyrolyse complémentaire et la purification totale fournissent des mousses qui ne sont pas cancérogènes ni toxiques pour l'homme.

L'étude de la toxicité aiguë par voie orale de ces mousses a montré que la DL_{50} chez le rat est supérieure à 5 000 mg par kg de poids corporel et que ces matières sont donc au moins "pratiquement non toxiques" selon la définition de Gleason, Cosselin et Hedge "Clinical Toxicology of Commercial Products, 1957" ou "non toxiques" selon la définition du United States Federal Hazardous Substances Labelling Act. Egalelement on n'a jamais observé, pendant la période d'étude, de décès ni de signe de pharmacotoxicité ni d'altération macroscopique à l'autopsie.

Les mousses se sont également révélées non irritantes pour les yeux et la peau du lapin albinos dans les conditions d'étude utilisées. On n'a observé aucun signe d'irritation oculaire ou cutanée chez l'un quelconque des animaux étudiés en un moment quelconque de la période d'étude. On a déterminé la toxicité orale aiguë de la façon suivante :

Méthode : On fait jeûner pendant 24 heures des rats adultes albinos mâles et femelles de souche Sprague-Dawley, pesant 150 à 250 g puis on leur administre une dose calculée unique et on les place dans des cages à fond grillagé en leur fournissant à volonté de l'eau et un aliment de laboratoire pendant une durée d'observation de deux semaines.

Administration :

Méthode : On introduit dans les bacs d'alimentation 25 % d'un mélange de mousse et de diluant dans de l'aliment de laboratoire.

Préparation de l'échantillon :

Résultats :

35	<u>Dose d'administration de la mousse [1] (g/kg)</u>	<u>Mortalité</u>	
		<u>Nombre [2]</u>	<u>Jour [3]</u>
	5		0/10

[1] de la mousse étudiée

[2] nombre de morts/nombre d'animaux étudiés

[3] Période pendant laquelle on observe les morts

2230406

DL₅₀/estimée : supérieure à 5 g/kg.

Numéro de l'animal	Sexe	Poids initial	Poids terminal	Observations à l'autopsie
1	M	162	230	*
2	M	172	247	-
3	M	180	232	-
4	M	176	246	-
5	M	161	218	-
6	F	160	200	-
7	F	158	202	-
8	F	162	211	-
9	F	157	206	-
10	F	156	200	-

* On ne remarque pas d'altération.

15 On ne constate pas de symptôme de toxicité.

On détermine l'irritation cutanée de la façon suivante :

Méthode : On utilise des lapins albinos. On loge des lapins séparément dans des cages à fond grillagé et on les alimente à volonté en eau et en aliment pour lapin. On tond le dos et les flancs des animaux. On applique le composé à étudier en deux zones à six lapins. Une zone est abrasée et l'autre intacte et on applique 0,5 ml par zone dans le cas des liquides et 0,5 g par zone dans le cas des solides. On recouvre les zones traitées d'une gaze et d'un sparadrap pour maintenir la matière étudiée au contact de la peau et réduire la vitesse d'évaporation. On munit les animaux de colliers pendant 24 heures puis on retire les pansements et on note le degré d'érythème et d'œdème selon l'échelle suivante. On réalise une seconde lecture après 72 heures. On utilise la moyenne des lectures après 24 et 72 heures pour déterminer la note d'irritation primaire de l'échantillon.

30 Application :

Concentration de la matière étudiée : telle quelle

Diluant ou solvant : néant.

Résultats

Numéro de l'animal	24 heures		72 heures		moyenne
	brasée	non brasée	brasée	non brasée	
1					
2					
3					
4					
5					
6					

Pas d'irritation -toutes les lectures sont négatives

Note d'irritation cutanée primaire : 0

Echelle d'évaluation des réactions cutanéesErythème et formation d'une escarre

		<u>Note</u>	<u>Formation d'un oedème</u>	<u>Note</u>
	Léger érythème	1	Léger oedème (à peine perceptible)	1
5	Erythème net	2	Oedème net (bords nets en relief)	2
	Erythème modéré à important	3	Oedème modéré (élévation de 1 mm)	3
	Erythème grave à légère formation d'escarre	4	Oedème grave (élévation supérieure à 1 mm)	4

10

Les notes sont égales à la somme des valeurs de l'erythème et de l'oedème. L'indice d'irritation cutanée est égal à la moyenne des notes après 24 et 72 heures.

On détermine l'irritation oculaire de la façon suivante :

15 Méthode : On place des lapins ^{albinos}/néo-zélandais adultes de variété White dans un collier de façon à ce que les animaux ne puissent se frotter les yeux. On instille dans un œil 0,1 ml (0,1 g pour les produits solides) de la substance à étudier, l'autre œil non traité servant de témoin. On utilise pour chaque substance une série de 6 lapins albinos.

20 On lit la réaction à la matière étudiée selon une échelle d'atteinte de la cornée, de l'iris et de la conjonctive du globe et des paupières 24, 48 et 72 heures après l'instillation oculaire. On élimine par lavage de l'œil tous les résidus de matière étudiée et les écoulement accumulés chaque fois où l'on attribue une note.

25 Administration :

Concentration de l'échantillon utilisé : telle quelle

Diluant ou solvant : néant

Lavage particulier : néant

Résultats*:

30

35

2230406

		Numéro du lapin	Cornée			Conjonctives		
			Opacité	Surface	Iris	Rougeur	Chémosis	Ecoulement
5	heures	1						
		2						
		3						
		4	Pas d'irritation - toutes les lectures sont négatives					
		5						
		6	Note d'irritation oculaire après 24 heures : 0					
10	heures	1						
		2						
		3						
		4	Pas d'irritation - toutes les lectures sont négatives					
		5						
		6	Note d'irritation oculaire après 48 heures : 0					
15	heures	1						
		2						
		3						
		4	Pas d'irritation - toutes les lectures sont négatives					
		5						
		6	Note d'irritation oculaire après 72 heures : 0					

* On ne constate pas d'irritation une heure après l'instillation.

On a constaté dans la pratique de l'invention que l'utilisation de

20 sels métalliques d'acides de Lewis mélangés avec au moins un composé aromatique azoté augmente la surface spécifique de la mousse thermodurcie. On pense que le sel métallique d'acide de Lewis favorise la détermination de la structure moléculaire de la mousse lors de la pyrolyse (comme dans le cas des sels lessivables) et a une action corrosive sur la mousse

25 thermodurcie en favorisant la formation de vides ou de pores additionnels. On préfère utiliser les sels d'acides de Lewis les moins volatils pour qu'ils ne soient pas éliminés lors de la pyrolyse. L'utilisation des sels métalliques d'acides de Lewis n'entraîne qu'une différence particulière : lorsqu'on chauffe après pyrolyse, on doit éliminer au préalable

30 le sel (par exemple par entraînement avec un solvant). La présence du sel pendant le traitement complémentaire ne favorise pas l'augmentation de la surface spécifique par le traitement complémentaire.

Les exemples suivants illustrent cet aspect de l'invention.

EXEMPLE 28

35 On mélange deux parties de chlorure de zinc en poudre à une partie de 4-nitroaniline, on chauffe jusqu'à fusion puis on agite à 180°C pendant environ 1 heure. On élève ensuite la température au voisinage de 210°C pour provoquer le second stade de la réaction et la formation brusque d'une éponge expansée thermodurcie noire. On recueille cette éponge, on

la broie, on la lave à l'acide chlorhydrique dilué pour déminer par l'essivage le chlorure de zinc puis on lave successivement par l'eau (à pH 4), de l'hydroxyde de sodium dilué, de l'eau (à pH 8) et de l'acétone et on sèche à 80°C pendant 12 heures. La surface spécifique de cette mousse thermodurcie dépend du rapport du chlorure de zinc à la 4-nitroaniline comme le montrent les résultats du tableau VII suivant que l'on a obtenus en répétant l'expérience avec des rapports différents.

10	Rapport pondéral $ZnCl_2$ /p-nitroaniline	1,5/1	2/1	2,5/1	3/1	4/1
15	Fixation du bleu de méthylène	140	280	150	50	25
20	Surface spécifique déterminée par l'isotherme de l'azote (m^2/g)	-	950	645	-	152

On détermine la fixation du bleu de méthylène selon une technique standard décrite par H. W. Hassler, Activated Carbon, Chemical Pub. Co., Inc., 1963 et on détermine la surface spécifique comme précédemment indiqué selon la méthode BET avec de l'azote à -196°C.

EXEMPLE 29

On mélange deux parties de chlorure d'aluminium anhydre à une partie de 4-nitroaniline et on chauffe lentement le mélange jusqu'à ce qu'une réaction exothermique s'amorce. Dans ce cas, la température de chauffage initiale n'est que de 85°C. On recueille la mousse thermodurcie et on la lave exactement comme décrit dans l'exemple 28, on la sèche à 80°C et on mesure la fixation du bleu de méthylène qui est de 80 mg/g.

EXEMPLE 30

On reprend le mode opératoire de l'exemple 28, si ce n'est qu'on utilise du chlorure ferrique anhydre au lieu du chlorure de zinc. La fixation du bleu de méthylène par la mousse thermodurcie isolée est de 140 mg/g.

EXEMPLES 31 à 40

On reprend le mode opératoire de l'exemple 28 en faisant réagir des composés aromatiques azotés et du chlorure de zinc dans les proportions pondérales indiquées dans le tableau VIII suivant. On mesure les surfaces spécifiques des mousses obtenues et dans certains cas les fixations du bleu de méthylène et de l'iode en obtenant les résultats du tableau VIII.

5
10
15
20
25
30
35
40

Exemple No.	Composé aromatique	Rapport pon- déral. Compo- sé/ZnCl ₂	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	Fixation du bleu de mé- thylène (mg/g)	Fixation de l'iodé (mg/g)
31	4-nitrosophénol	1/2	140	24	761
32	4-nitrosophénol	1/1,5	221,7	-	-
33	4-nitrosophénol	1/2,5	178,3	-	-
34	4-nitrothiophénol	1/2	138,5	-	-
35	2-chloro-4-nitroaniline	1/2	60	44	726
36	2-méthyl-4-nitroaniline	1/2	600	16	844
37	2-amino-4-nitrophénol	1/2	60	23	549
38	3-méthyl-4-nitrophénol	1/2	400	26	820
39	5-nitroindoline	1/2	227	0	786
40	5-nitro-1-naphtylamine	1/2	653	-	-

Comme on le voit des mousses ayant une surface spécifique élevée n'ont pas nécessairement une fixation importante du bleu de méthylène ou de l'iode. La surface spécifique mesurée avec de l'azote et la fixation du bleu de méthylène et de l'iode fournissent une indication relative à 5 la distribution de la taille des pores de la mousse. L'azote constitue la molécule la plus petite, l'iode la molécule de taille intermédiaire et le bleu de méthylène la molécule la plus grosse et les valeurs du tableau VIII fournissent une indication concernant les tailles de pores relatives et leur distribution dans les diverses mousses.

10 EXEMPLE 41

Cet exemple illustre les résultats obtenus lorsqu'on effectue la pyrolyse sous pression élevée dans un environnement clos. On introduit dans une bombe en acier de 1 litre résistant à la pression dans laquelle on a créé le vide, une pâte de sulfate de 4-nitroanilinium préparée comme 15 décrit dans l'exemple 2 puis on crée une pression d'azote d'environ 34,5 bars. On élève progressivement la température en deux heures jusqu'à un maximum de 220°C avec une pression maximale du gaz de 65,5 bars.

Après une heure de séjour à cette température on laisse refroidir lentement le réacteur à la température ordinaire et on le détend. On lave 20 soigneusement la mousse fragile obtenue avec de l'acide sulfurique dilué, de l'eau et de l'acétone et dans ce cas on n'observe pas d'extraction de composés nitro ayant réagi incomplètement. On peut donc obtenir de façon pratique une conversion bien plus complète en produit totalement insoluble en disposant les composés réagissants et le produit dans 25 un système clos approprié. La surface spécifique du produit purifié est de 15 m²/g.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux exemples décrits; elle est susceptible de nombreuses variantes, accessibles à l'homme de l'art, suivant les applications envisagées et sans qu'on s'écarte pour 30 cela du cadre de l'invention.

2230406

- REVENDICATIONS -

1.- Mousse sorbante thermodurcie noire, caractérisée en ce qu'on l'a préparée par pyrolyse d'une composition renfermant au moins un composé aromatique azoté de formule générale :

5

X - Ar - Y

où Ar représente un noyau aromatique sur lequel les substituants X et Y sont fixés directement, X représentant un substituant ayant une constante sigma de Hammett négative qui est fixé au noyau aromatique par un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre et Y représentant un substituant ayant une constante sigma de Hammett positive fixé au noyau aromatique par un atome d'azote, les substituants X et/ou Y faisant éventuellement partie d'un cycle condensé avec le noyau aromatique, la mousse thermodurcie ayant une surface spécifique d'au moins $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

10 2.- Mousse sorbante thermodurcie noire, caractérisée en ce qu'on l'a préparée par pyrolyse d'une composition renfermant au moins un composé aromatique azoté de formule générale :

15 X - Ar - Y
où Ar représente un noyau aromatique sur lequel les substituants X et Y sont fixés directement, X représentant un substituant ayant une constante sigma de Hammett négative qui est fixé au noyau aromatique par un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre et Y représentant un substituant ayant une constante sigma de Hammett positive fixé au noyau aromatique par un atome d'azote, les substituants X et/ou Y faisant éventuellement partie d'un cycle condensé avec le noyau aromatique, la mousse thermodurcie n'étant pas cancérogène ni autrement toxique pour l'homme et étant pratiquement dépourvue de composants toxiques fusibles de bas poids moléculaire ce qui permet sa manipulation sans danger par l'homme.

20 3.- Mousse thermodurcie selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle a une surface spécifique d'au moins $200 \text{ m}^2/\text{g}$.

25 4.- Procédé de préparation d'une mousse sorbante thermodurcie noire selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à chauffer à une température de pyrolyse inférieure à 300°C , de façon à amorcer la réaction, une composition liquide à la température de pyrolyse et constituée d'au moins un composé aromatique azoté de formule générale :

35

X - Ar - Y

où Ar représente un noyau aromatique sur lequel les substituants X et Y sont fixés directement, X représentant un substituant ayant une constante sigma de Hammett négative qui est fixé au noyau aromatique par un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre et Y représentant un substituant ayant

une constante sigma de Hammett positive fixé au moyen d'un atome par un atome d'azote, les substituants X et/ou Y faisant éventuellement partie d'un cycle condensé avec le noyau aromatique.

5. - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la composition liquide est un mélange renfermant au moins l'édit composé aromatique azoté et au moins un composé favorisant sa condensation.

6. - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la composition liquide est un mélange constitué d'au moins l'édit composé aromatique azoté et un acide fort ou une base forte.

10 7. - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'acide fort est l'acide sulfurique.

8. - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'acide fort est l'acide phosphorique et le rapport molaire entre l'acide et le ou les composés aromatiques est compris entre 1,6 et 3,0.

15 9. - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la base forte est l'hydroxyde de sodium ou de potassium.

10. - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la composition est constituée d'un mélange d'au moins un desdits composés aromatiques azotés et d'un sel soluble et en ce qu'on élimine le sel par lessivage de la mousse formée par pyrolyse.

11. - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on soumet la mousse à une pyrolyse complémentaire à une température plus élevée dans une atmosphère inerte pour augmenter sa surface spécifique.

12. - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'on effectue la pyrolyse complémentaire à une température de 300 à 800°C.

13. - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'on effectue la pyrolyse complémentaire dans une atmosphère d'azote saturée de vapeur.

14. - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le substituant X dans au moins un desdits composés aromatiques azotés est un radical $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ ou $-\text{SH}$.

15. - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le substituant Y d'au moins un desdits composés aromatiques azotés est un radical $-\text{NO}_2$ ou $-\text{NO}$.

16. - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que au moins un desdits composés aromatiques azotés est une nitroaniline.

17. - Procédé pour éliminer les molécules polaires d'un fluide les renfermant, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre une mousse thermo-durcie selon la revendication 1, au contact du fluide et à laisser se produire la sorption des molécules polaires.

18.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on purifie le produit en chauffant la mousse après que la réaction exothermique de formation ait ralenti pourachever la réaction de formation.

19.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on effectue la pyrolyse à une pression supérieure à la pression atmosphérique.

20.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on effectue la pyrolyse d'au moins un composé aromatique azoté en présence d'un sel métallique d'acide de Lewis.

10

15

20

25

30

35

